

553213

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年9月23日 (23.09.2004)

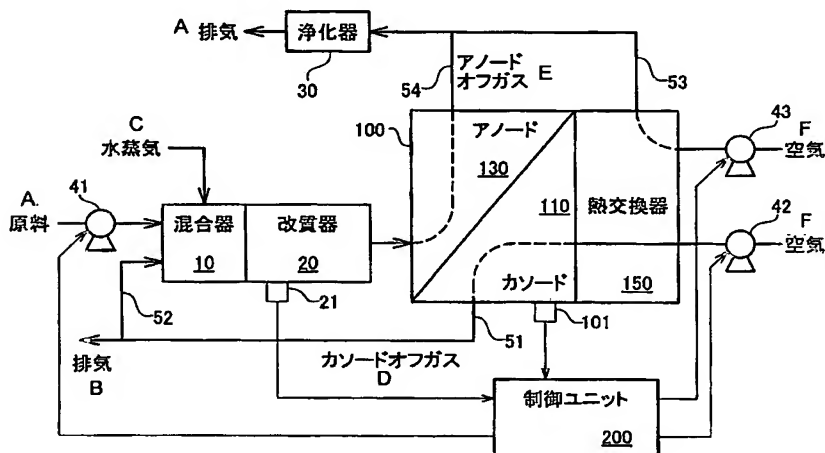
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/082049 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01M 4/90, 8/04, 8/06 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/003144
- (22) 国際出願日: 2004年3月10日 (10.03.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2003-064478 2003年3月11日 (11.03.2003) JP
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 青山 智 (AOYAMA, Satoshi) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 井口 哲 (IGUCHI, Satoshi) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 沼田 耕一 (NUMATA, Koichi) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車
- [続葉有]

(54) Title: FUEL BATTERY SYSTEM

(54) 発明の名称: 燃料電池システム



A...RAW MATERIAL
B...GAS DISCHARGE
C...STEAM
10...MIXER
30...PURIFIER
20...REFORMER
D...CATHODE OFF GAS
130...ANODE
110...CATHODE
E... ANODE OFF GAS
200...CONTROL UNIT
150...HEAT EXCHANGER
F...AIR

(57) Abstract: A fuel battery (100) is of a type where an electrolyte layer of a solid oxide is formed on the surface of a hydrogen separation metallic layer and that can be operated at about 500°C. On an anode is carried a catalyst for promoting a reforming reaction of methane. Fuel gas is produced by reforming a raw material, such as hydrocarbon, by a reformer (20). In this reform, a reaction temperature is set low to produce methane in addition to hydrogen. When a fuel gas that contains methane is fed to the fuel battery (100), a reforming reaction of the methane occurs in the battery as the hydrogen is consumed. This methane reforming reaction is a heat-absorbing reaction, and therefore the reaction absorbs heat produced in electric power generation, enabling the temperature of the fuel battery (100) to be uniformly distributed.

(57) 要約: 燃料電池100は、水素分離金属層の表面に固体酸化物の電解質層を成膜し、500℃程度での運転を可能とした型である。アノードには、メタンの改質反応を促進するための触媒が担持されている。燃料ガスは、改質器20で炭化水素などの原料を改質

して生成する。この際、反応温度を低く設定することにより、水素と併せてメタンの生成を行う。メタンを含有した燃料ガスを供給すると、燃料電池100内では、水素

[続葉有]

WO 2004/082049 A1



株式会社内 Aichi (JP). 飯島 昌彦 (IIJIMA, Masahiko) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 伊藤 直樹 (ITO, Naoki) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).

- (74) 代理人: 特許業務法人 明成国際特許事務所 (TOKKYO GYOMUHOJIN MEISEI INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒4600003 愛知県名古屋市中区錦二丁目 1 8 番 1 9 号 三井住友銀行名古屋ビル 7 階 Aichi (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,

NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

燃料電池システム

技術分野

5 本発明は、燃料電池システムおよびその制御方法に関する。

背景技術

近年、水素と空気の電気化学反応によって発電する燃料電池がエネルギー源として注目されている。燃料電池のうち、固体の電解質膜を用いたものには、固体高
10 分子膜型などの低温型の燃料電池、固体酸化物型などの高温型の燃料電池が存在する。

固体高分子膜型の燃料電池は、電極間に挟まれる電解質膜にナフィオン（登録商標）などの高分子膜を用いるものである。かかる電解質膜では、含水率が低くなると、イオン伝導率が低下し、膜抵抗が大きくなる。従って、膜抵抗を実用的
15 な範囲に抑えるために、水分の極端な蒸発を回避できる低温での運転が必要とされる。現状では、固体高分子膜型の燃料電池は、一般に約 1 5 0 °C 以下の範囲で運転される。

固体酸化物型の燃料電池は、電極間に挟まれる電解質膜にジルコニアその他の無機質の薄膜を用いるものである。かかる電解質膜の膜抵抗は、低温になるほど
20 増加する傾向にあるため、膜抵抗を実用的な範囲に抑えるために、比較的高温での運転が必要とされる。電解質膜の膜厚を薄くすることにより膜抵抗を低減することも可能ではあるが、多孔質体で形成される電極上に緻密な薄膜を形成することは非常に困難であり、十分な薄膜化は図られていない。現状では、固体酸化物型の燃料電池は、一般に約 7 0 0 °C 以上の温度で運転される。

25 特開 2 0 0 2 - 2 4 9 3 0 3 号公報に記載されている通り、燃料電池は、型式に応じて、適正な運転温度となるよう冷却水で適宜冷却される。

冷却水は、燃料電池内を通過することにより、徐々に温度が上昇するため、下流に行くほど冷却効率が低くなる。燃料電池内の各部位での冷却効率の差違は、燃料電池内での温度分布を生じさせ、発電効率の低下を招く場合があった。かかる課題は、固体の電解質膜を用いた型式のみならず、種々の型式の燃料電池に共通していた。

発明の開示

本発明は、この発明は、従来技術における上述の課題を解決するためになされたものであり、燃料電池内の温度分布を抑制し、発電効率の向上を図ることを目的とする。

本発明の燃料電池システムは、燃料電池と、アノードに燃料ガスを供給するための燃料ガス供給部と、カソードに酸化ガスを供給するための酸化ガス供給部を備える。燃料ガスとしては、水素の他、炭化水素系化合物を含有するガスを用いる。燃料電池は、この炭化水素系化合物を用いて吸熱を伴う反応を生じさせるための触媒がアノード側に備えられている。こうすることにより、燃料電池内では、発電時に生じる熱を、この吸熱反応によって吸収することができ、冷媒を用いることなく燃料電池の冷却効果を得ることができる。この結果、冷媒を用いた冷却で生じがちな温度分布の発生を抑制することができ、発電効率の向上を図ることができる。本発明においては、冷媒を用いた冷却系統を併用することもでき、この場合には、冷却系統の小型化を図ることもできる利点がある。燃料電池で生じる反応は、炭化水素系化合物を用いて水素を生成する反応であることが好ましい。かかる反応には、いわゆる水蒸気改質が含まれる。燃料電池では、更に、一酸化炭素と水蒸気から水素を生成するシフト反応を生じさせてもよい。

上述の燃料ガスに含まれる水素および炭化水素系化合物は、予め貯蔵しておくものとしてもよいし、改質部によって所定の原料を改質して生成してもよい。この場合の原料としては、例えば、炭化水素、アルコール、アルデヒドなどを用い

ることができる。かかる改質部で水素のみを生成した後、燃料電池内での反応に利用される炭化水素系化合物を添加するようにしてもよい。また、原料から、水素と共に炭化水素系化合物が生成されるよう改質部の運転を制御するようにしてもよい。例えば、改質部での反応温度を低めに制御することにより、炭化水素系化合物の一種であるメタンが生成される。

本発明において、炭化水素系化合物は、吸熱を伴う反応に利用可能な種々の化合物を利用可能であり、一例としてメタノールやメタンを用いることができる。メタンを用いる場合には、燃料電池に担持される触媒は、Ni、Rh、Ruおよびこれらの合金の少なくとも一つを含むメタン改質触媒とすることが好ましい。

本発明では、改質部に酸素および水蒸気を供給可能とし、改質部では部分酸化反応と水蒸気改質を並行して生じさせてもよい。部分酸化反応とは、原料を酸素と反応させて水素を生成する発熱反応を言う。水蒸気改質反応とは、原料を水蒸気と反応させて水素を生成する吸熱反応を言う。両者を並行して生じさせることにより、部分酸化反応で生じた熱を水蒸気改質反応で利用することが可能となる。

この際、酸素供給量を、両反応の熱収支が均衡するのに必要な量よりも少なく抑えることにより、発熱が抑制され改質部の反応温度が低くなるため、水素とともに炭化水素系化合物を生成する反応を実現することができる。また、水素の生成効率が比較的低い部分酸化反応を抑制することにより、原料からの水素生成効率を向上することもできる。

本発明の燃料電池システムを安定して運転するためには、所定の目標温度に基づき、燃料電池内での反応に基づく発熱量を制御することが好ましい。発熱量の制御は、例えば、発電に利用される水素または酸化ガスの量の制御、吸熱を伴う反応に利用される炭化水素化合物の供給量の制御、発電量の制御などの方法を探ることができる。水素および炭化水素化合物の供給量は、例えば、改質部での反応温度の変更、改質部への原料の供給量の制御などによって制御してもよい。

本発明において、燃料電池で生じる反応には、非可逆的な吸熱反応の他、炭化

水素系化合物を消費する反応時に吸熱反応となる熱平衡反応も含まれる。熱平衡反応を用いる場合には、次に挙げる種々の利点がある。第1に、燃料電池内の温度分布を、より均一化することができる。熱平衡反応の場合には、燃料電池内の局所的な温度、水素の消費量に応じて、反応が進行する。従って、局所的な温度が低い部位では、炭化水素系化合物の消費が抑制され、局所的な温度が高い部位で炭化水素系化合物が有効に活用され、温度の均一化を図ることができる。

第2に、燃料電池の過渡期における安定性を向上することができる。即ち、熱平衡反応の場合には、発電による発熱量と熱平衡反応による吸熱量とのバランス、および発電による水素の消費量と熱平衡反応による水素生成量のバランスを比較的速やか、かつ容易に維持することができる。この結果、燃料電池での発電量が変動する過渡期においても、運転温度および水素消費量の極端な変動を抑制することができ、安定した運転を実現することができる。

燃料電池の温度制御を行う場合、更に、改質部と前記燃料電池の運転温度差が所定値以内に収まるよう、改質部の温度を併せて制御することが好ましい。こうすることにより、改質部と燃料電池との間に設けられる熱交換器を、小型化したり省略したりすることが可能となる。上記運転温度差は、ほぼ0となることが好ましい。かかる温度制御は、特に、燃料電池内で熱平衡反応を生じさせる場合に有用性が高い。熱平衡反応では、燃料電池の温度に応じて反応が進行するため、改質部と燃料電池に温度差が存在する場合には、改質部から排出されたガスの組成が燃料電池に供給された時点で変動してしまい、予定された冷却効果が得られないなどの弊害が生じる可能性がある。改質部と燃料電池の温度差を抑制またはほぼ0とすることにより、かかる弊害を回避することが可能となる。

本発明では、燃料電池内での反応を促進するため、燃料電池の運転温度は約200～600℃が好ましく、500℃程度とすることがより好ましい。従って、燃料電池もこのような中温域で運転可能な構造を有することが好ましい。中温域での運転は、アノードとカソードに挟まれた電解質膜の構造上の工夫によって実

現することができ、例えば、次の2つの態様が挙げられる。

第1の態様としての電解質膜は、緻密な水素透過性材料で形成された基材と、
基材上の少なくとも一方の面に成膜された無機質の電解質層とを備える。こうす
れば、緻密な基材上に成膜することにより、電解質層を十分に薄膜化することが
5 できる。例えば、従来、 $10\mu\text{m}$ 以上であった電解質層の厚さを、 $0.1\sim 1\mu\text{m}$
程度にまで薄くすることが可能である。従って、第1の態様によれば、高温型
の燃料電池の動作温度を低温化することができる。無機質の電解質層は、例えば、
 BaCeO_3 、 SrCeO_3 系のセラミックスプロトン伝導体を用いることができ
る。電解質層は、基材の片面のみに成膜してもよいし、両面に成膜してもよい。
10 後者は、電解質層で基材を挟んだ構成と捉えることもできる。

第1の態様において、基材と接触していない側の面を被覆する水素透過性材料
の被膜を備えてもよい。水素透過性材料としては、例えば、バナジウム、ニオブ、
タンタルおよびこれらの少なくとも一部を含む合金、パラジウム、パラジウム合
金などを用いることができる。かかる被膜を用いることにより、電解質層を保護
15 することができる。基材は、例えば、バナジウム、ニオブ、タンタルおよびこれ
らの少なくとも一部を含む合金のいずれかで形成することが好ましい。これらの
材料は、水素透過性が高く、比較的安価であるため、低コストで十分な厚みの基
材を形成することができる。

第2の態様としての電解質膜は、水分を含んだ含水電解質層と、電解質層の両
20 面に形成される水素透過性材料の緻密膜とを有する。かかる構造の電解質膜では、
緻密膜で含水電解質層の両面を被覆することにより、高温下で運転しても含水電
解質層の水分の蒸発を抑制することができる。従って、かかる電解質膜を用いる
ことにより、低温型の燃料電池の動作温度を向上させることができる。含水電解
質層は、例えば、ナフィオン（登録商標）などの固体高分子膜、ヘテロポリ酸系
25 や含水 β アルミナ系などセラミック、ガラス、アルミナ系に水分を含ませた膜を
用いることができる。

第2の態様において、緻密膜は、例えば、バナジウム、ニオブ、タンタルおよびこれらの少なくとも一部を含む合金のいずれかとすることができる。例えば、バナジウム単体としてもよいし、バナジウム－ニッケル合金などとしてもよい。一般にこれらの材料は、水素の透過性が高く、比較的安価であるため、かかる用途に適している。これらの材料は、アノード側の緻密膜に適用することも可能ではあるが、水素脆化を回避するためにはカソード側に用いる方が好ましい。一方、アノード側に配置される緻密膜は、例えば、パラジウムまたはパラジウム合金とすることができる。

本発明において、触媒は種々の態様で担持させることが可能である。例えば、アノードを構成する部材自体に担持させてもよいし、電解質膜に担持させてもよい。本発明は、上述した燃料電池システムに限らず、種々の態様で構成可能である。例えば、炭化水素系化合物を用いて吸熱を伴う反応を生じさせるための触媒を備えた燃料電池として構成してもよい。燃料電池システムの制御方法として構成してもよい。

15

図面の簡単な説明

- 図1は、第1実施例としての燃料電池システムの概略構成を示す説明図である。
図2は、改質反応による生成物の量と反応温度の関係を示すグラフである。
図3は、燃料電池100の構造を示す模式図である。
図4は、変形例としての燃料電池100Aの構造を示す模式図である。
図5は、燃料電池100での発電時の動作状況を示す説明図である。
図6は、第2実施例としての燃料電池システムの概略構成図である。

25

発明を実施するための最良の形態

A. 第1実施例

A 1. システム構成

図 1 は第 1 実施例としての燃料電池システムの概略構成を示す説明図である。燃料電池 100 は、アノード 130 に供給される燃料ガス中の水素と、カソード 110 に供給される空気中の酸素との電気化学反応によって発電する。本実施例では、後述する通り、約 500℃ で運転される固体の電解質膜を備える型を適用した。

カソード 110 への空気は、ポンプ 42 によって供給される。この空気は、熱交換器 150 を通過し、燃料電池 100 を冷却した後、カソード 110 に供給される。反応後、カソード 110 から排出されたガス（以下、カソードオフガスと呼ぶ）は、配管 51 によって排気される。その一部は、途中で分岐した配管 52 によって、混合器 10 に供給され、後述する通り、水素を生成するための改質反応に利用される。

アノード 130 に供給される燃料ガスは、水素を含有する所定の原料からの改質によって生成される。原料としては、例えば、ガソリンなどの炭化水素系化合物、メタノールなどのアルコール、アルデヒドなどを用いることができる。

原料は、ポンプ 41 によって混合器 10 に供給される。混合器 10 で原料は、カソードオフガス中の空気、および別途供給される水蒸気と混合される。こうして生成された混合気は、改質器 20 に供給され、改質反応が行われる。本実施例では、改質反応によって、後述する通り、水素、二酸化炭素、一酸化炭素とともに、メタンを含有した燃料ガスが生成される。改質器 20 には、この反応を促進するための触媒が担持されている。かかる触媒としては、例えば、銅亜鉛系の卑金属触媒、白金などの貴金属系触媒などが知られている。

アノード 130 に供給された燃料ガスは、発電に利用された後、配管 54 からアノードオフガスとして排気される。アノードオフガスは、発電で使われなかった残留水素などの有害成分を浄化器 30 で浄化した後、排気される。本実施例では、浄化器 30 でこれらの有害成分を燃焼除去するものとした。燃焼

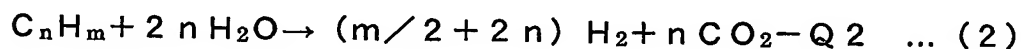
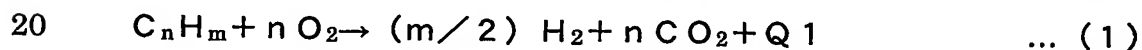
に使用される空気は、ポンプ 4 3 によって配管 5 3 から供給される。この際、熱交換器 1 5 0 を通過させることにより、燃焼用の空気を、燃料電池 1 0 0 の冷却にも利用可能とした。

燃料電池システムの運転は、制御ユニット 2 0 0 によって制御される。制御
5 ユニット 2 0 0 は、内部に CPU、RAM、ROM などを備えるマイクロコンピュータとして構成されており、ROM に記録されたプログラムに従って、燃料電池システム中の各部位の動作を制御する。制御内容としては、例えば、各部位の運転温度の制御、燃料電池による発電量の制御などが含まれる。かかる制御を実現するために、制御ユニット 2 0 0 には、種々の信号が入出力される。

10 図中には、一例として、燃料電池 1 0 0 の温度を検出する温度センサ 1 0 1、改質器 2 0 の温度を検出する温度センサ 2 1 からの入力信号、およびポンプ 4 1 ~ 4 3 に対する出力信号を例示した。これらの信号は、温度制御に利用される。

15 A 2. 改質反応

改質器 2 0 での反応について説明する。本実施例では、改質器 2 0 では、原料と酸素から水素を生成する部分酸化反応、原料と水蒸気から水素を生成する水蒸気改質反応を並行して生じさせる。例えば、炭化水素 C_nH_m を原料とする場合、部分酸化反応は次式 (1)、水蒸気改質反応は次式 (2) で表される。



Q 1, Q 2 は、それぞれ反応に伴う熱量を表す。従って、部分酸化反応は発熱反応、水蒸気改質反応は吸熱反応となる。上式 (1)、(2) は理想的な場合の反応式であり、現実には、一酸化炭素 (CO) が併せて生成される場合がある。
25 上述の改質反応では、反応温度によってメタン (CH₄) が併せて生成される場合もある。

図2は改質反応による生成物の量と反応温度の関係を示すグラフである。炭化水素を原料とした場合を例示した。反応温度が高い程、水素の生成量は増大し（曲線C1）、メタンの生成量は減少する（曲線C2）。水素の生成効率を優先すれば、700℃などの高温で改質反応を起こさせることが好ましい。本実施例では、メタンを相当量生成するため、改質器20の温度を比較的低温に維持して改質反応を起こさせる。反応温度としては、例えば、200～600℃の範囲で選択することができる。本実施例では、500℃を採用した。

反応温度の制御は、例えば、次の方法で実現することができる。上式（1）（2）で示す通り、部分酸化反応は発熱反応であり、水蒸気改質反応は吸熱反応である。従って、酸素を多量に供給すれば、発熱量が増大するため、改質器20の運転温度は高くなる。酸素を抑制すれば、発熱量が低減するため、改質器20の運転温度は低くなる。例えば、酸素と原料中の炭素の比（O/C）が約0.8程度にした場合には、約700℃程度の反応温度が実現される。本実施例では、これよりも低い値、約0.2～0.3程度に、O/Cを制御することによって、約500℃の反応温度を実現した。

以上の説明は、炭化水素を原料とした場合を例にとって説明したが、アルコール、アルデヒドを原料とした場合も、同様の現象が生じる。反応温度およびそれを実現するためのO/Cは、水素およびメタンの生成量に基づき、原料の種類に応じて適宜設定すればよい。

A3. 固体酸化物型燃料電池

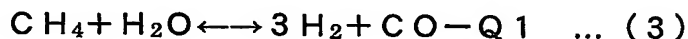
図3は燃料電池100の構造を示す模式図である。燃料電池100を構成するセルの断面を示した。このセルは、カソード110、アノード130で電解質膜140を挟んだ構造となっている。カソード110には、空気を供給するための流路が設けられている。アノード130には、燃料ガスを供給するための流路が設けられている。カソード110、アノード130は、カーボンなど

種々の材料で形成可能である。

電解質膜 140 は、バナジウム (V) で形成された緻密な基材 143 を中心とする 5 層構造となっている。基材 143 の両面には、固体酸化物からなる電解質層 142、144 の薄膜が成膜されている。電解質層 142、144 は、
5 BaCeO₃、SrCeO₃ 系のセラミックスプロトン伝導体などを用いることができる。電解質層 142、144 の外面には、パラジウム (Pd) の被膜 141、145 が設けられている。本実施例では、Pd の被膜 141、145 の厚さは 0.1 μm、電解質層 142、144 の厚さは 1 μm、基材 143 の厚さは 40 μm とした。各層の厚さは任意に設定可能である。燃料電池 100 は、
10 緻密な基材 143 の上に成膜することにより、電解質層 142、144 を十分に薄膜化することができる。従って、固体酸化物の膜抵抗を低減することができ、従来の運転温度よりも低い温度である約 200～600℃ 程度での運転を実現することができる。

発電過程における水素極および酸素極での反応を促進するために、セル中には白金 (Pt) 等の触媒層を設けるのが通常である。図示を省略したが、触媒層は、例えば、電解質膜 140 とカソード 110、アノード 130 との間に設けることができる。その他、被膜 141、145 と電解質層 142、144 との間、電解質層 142、144 と基材 143 との間などに設けてもよい。

先に説明した通り、本実施例では、アノード側に供給される燃料ガス中には
20 メタンが含まれる。メタンからは、次式 (3) に示す改質反応によって水素を生成することができる。



ここで、「 \longleftrightarrow 」は平衡反応であることを意味する。また、Q1 は、反応時の熱量を表す。従って、上式 (3) の反応は、右に進む時、即ち水素を生成する
25 時に吸熱反応となる。

燃料電池 100 には、アノード側に、上式 (3) の反応を促進するための触

媒が担持されている。かかる触媒としては、例えば、Ni, Rh, Ruおよびこれらの合金を単体または組み合わせて用いることができる。触媒は、燃料ガスと接触可能な種々の部位に担持することができ、例えば、被膜145に担持してもよいし、アノード130に担持してもよい。

- 5 図3においては、5層構造からなる燃料電池100を例示したが、被膜141、145の一方または双方を省略してもよい。また、電解質層142、144の一方を省略してもよい。

A4. 固体高分子膜型燃料電池

- 10 図4は変形例としての燃料電池100Aの構造を示す模式図である。固体高分子膜を有する電解質膜120を用いた構成例を示した。電解質膜120は、固体高分子膜で形成された電解質層123の両面を、水素透過性の緻密な金属層が挟んだ多層構造となっている。電解質層123は、例えば、ナフィオン（登録商標）膜などを用いることができる。電解質層123のアノード側の面には、
- 15 パラジウム（Pd）の緻密層124が設けられている。カソード側には、バナジウム-ニッケル合金（V-Ni）の緻密層122が設けられている。緻密層122のカソード側には、更に、Pdの緻密層121が設けられている。本実施例では、Pdの緻密層121、124の厚さは0.1μm、V-Niの緻密層122の厚さは10μm、電解質層123の厚さは30μmとした。各層の厚
- 20 さは任意に設定可能である。

- 電解質層123は、水分を含有している。電解質層123の両面は、上述の通り、緻密層122、124で挟まれているため、電解質層123内の水分が、これらの緻密層122、124を通り抜けて電極、ひいてはセル外に離脱していく可能性は低い。また、電解質層123の周囲（例えば、図中の領域A）を
- 25 シールすることにより、周囲からの水分の離脱も抑制することができる。本実施例における緻密層122、124および周囲のシールは、電解質層123の

水分を保持する保持機構として機能する。燃料電池 100A は、固体高分子膜の水分を保持可能な構造を採ることにより、従来の運転温度よりも高い 200～600℃での運転を実現することができる。

変形例の燃料電池 100A においても、図 3 に示した燃料電池 100 と同様、
5 発電過程における反応を促進するための白金などの触媒、メタンからの改質反応を促進するための触媒が担持されている。

A5. 発電時の動作状況

図 5 は燃料電池 100 での発電時の動作状況を示す説明図である。アノード
10 130 には、水素およびメタンを含有する燃料ガスが供給される。水素は、プロトンに分解して、電解質膜 140 を移動し、カソード 110 に供給された酸素と反応して発電するとともに、水を生成する(図中の反応 R1)。この反応は、発熱反応であり、熱量 Q を発生する。

アノード 130 には、メタンを改質するための触媒が担持されている。この
15 触媒の作用により、発電時の熱量 Q を受けて、先に説明したメタンの改質反応が進行し、水素を生成する(図中の反応 R2)。この反応に用いる水蒸気は、改質器 20 で未消費の水蒸気を用いても良いし、別途供給するようにしてもよい。メタンの改質反応は吸熱反応であるから、発電で生じた熱量 Q による燃料電池 100 の温度上昇を抑制することができる。この意味で、メタンの改質反応は、
20 燃料電池 100 の冷却作用を有するということもできる。

メタンの改質反応は、平衡反応であるから、アノード 130 の水素が消費され、熱が発生しない場合には、水素を生成する反応は進行しない。従って、過度に吸熱反応が生じて燃料電池 100 の運転温度が低下する可能性は低い。一方、大量に水素が消費され、多量の熱が発生した場合には、多量のメタンが改質され、多くの熱量が吸収される。従って、多量の発熱により燃料電池 100
25 の運転温度が極端に上昇する可能性も低い。このように、燃料電池 100 の内

部で、発電と並行して、メタンの改質反応を生じさせることにより、燃料電池 100 の運転温度を安定させることができる。燃料電池 100 の各部位で温度の均一化を図ることができるとともに、要求される発電量が変動する過渡期においても運転温度の急変を回避することができる。

5

A 6. 温度制御

上述した運転状態を実現するため、本実施例では、燃料電池 100 および改質器 20 の運転温度をほぼ同等の温度 500℃ に維持するよう制御する。先に説明した通り、メタンの改質反応は平衡反応であるため、燃料ガスの温度が変化するとメタンの改質反応が進行し、燃料ガス中の組成が変動する。例えば、燃料ガスの温度が低下した場合には、改質反応が水素を消費する側に進行し、メタンの含有率が多くなる。燃料ガスの温度が上昇した場合には、改質反応が水素を生成する側に進行し、メタンの含有率が低くなる。組成の変動を招く改質反応は、燃料電池 100 に燃料ガスが供給される入り口付近で局所的に生じるため、燃料電池 100 内の温度の均一化が損なわれる可能性がある。温度制御は、こうした弊害を抑制するために行われる。

制御ユニット 200 は、温度センサ 101、21 から燃料電池 100 および改質器 20 の温度を取得し、この値がそれぞれ運転温度の目標値 500℃ とするための制御を実行する。本実施例では、改質器 20 と燃料電池 100 の温度を同一としたが、両者の目標値が異なっても構わない。但し、上述した燃料電池 100 内の温度の均一化という観点からは、両者の目標値は十分近い値に設定しておくことが好ましい。

改質器 20 に対する温度制御は、O/C を変えることで、改質器 20 で生じる部分酸化反応と水蒸気改質反応の比率を調整すればよい。例えば、改質器 20 の温度が下がっている場合には、酸素の供給量を増やして O/C を増大させることにより、部分酸化反応の比率を高めればよい。改質器 20 の温度が上が

っている場合には、逆に、O/Cを低減させ、部分酸化反応の比率を低減すればよい。

- 燃料電池100に対する温度制御は、第1に燃料電池100で生じる反応量を調整することで実現できる。例えば、発電による発熱量を制御する方法として、
- 5 燃料電池100に供給される水素量を低減する方法を採ることができる。水素量の低減は、例えば、改質器20と燃料電池100の間に流量調整用のバルブを設けることで実現してもよい。改質器20への原料の供給量を調整することで実現してもよい。改質器20に供給される酸素量、水蒸気量の少なくとも一方を調整して部分酸化反応と水蒸気改質反応の比率を変えることにより、
- 10 原料からの水素生成効率を調整してもよい。改質器20の反応温度を変えて、水素の生成量を制御してもよい。

- 発電による発熱量が高い場合の制御方法として、燃料電池100での反応自体を抑制する方法を採ってもよい。例えば、炭化水素など電極を一時的に被毒して反応を妨げる物質を、アノード130に噴霧する方法を採ることができる。
- 15 逆に、発電による発熱量が低い場合の制御方法として、アノードに直接、酸素を供給し、アノード内で水素を燃焼させるようにしてもよい。カソードに空気を十分に供給することで、発電を促進するようにしてもよい。

- 燃料電池100の温度制御は、第2に熱交換器150に供給される冷媒、即ち空気の供給量の調整で実現してもよい。この場合、空気を予熱することが好ましい。こうすることで、燃料電池100との温度差を小さくした上で熱交換器150に供給することにより、燃料電池100の温度が局所的に下がるのを抑制することができる。
- 20

A7. 効果および変形例

- 25 第1実施例の燃料電池システムによれば、燃料電池100の内部で発電とメタンの改質反応を併用することにより、燃料電池100の温度の均一化を図る

ことができ、運転効率の向上を図ることができる。また、燃料電池 100 への要求電力の過渡期などにおいても、運転温度の急変を回避し、安定した発電を実現することができる。

燃料電池 100 内での反応は、メタン改質のような平衡反応である必要はなく、不可逆的な吸熱反応を適用してもよい。燃料電池 100 内では、一酸化炭素と水蒸気から水素を生成する平衡反応、いわゆるシフト反応を行わせても良い。メタンの改質反応に代えてシフト反応を適用するようにしてもよいし、メタンの改質反応とともにシフト反応を適用するようにしてもよい。

10 B. 第 2 実施例

図 6 は第 2 実施例としての燃料電池システムの概略構成図である。燃料電池 100 については第 1 実施例と同様の構成であり、燃料ガスを生成する部分の構成が第 1 実施例と相違する。

第 2 実施例では、改質器 20 A には、燃焼器 25 A が隣接して設けられている。燃焼器 25 A には、配管 54 A によってアノードオフガスが供給され、配管 53 A, 53 B によって空気が供給される。燃焼器 25 A はアノードオフガス中の残留水素を燃焼し、改質器 20 A を加熱する。

改質器 20 A では、第 1 実施例と同様、部分酸化反応と水蒸気改質反応が並行して生じる。但し、第 2 実施例では、燃焼器 25 A から熱が供給されるため、全体として吸熱反応となるよう、部分酸化反応よりも水蒸気改質の比率を高める。かかる比率は、例えば、O/C を低めに抑えることにより実現される。O/C の具体的な設定値は、燃焼器 25 A から供給可能な熱量と、改質器 20 A での吸熱量がバランスするよう設定すればよい。

第 2 実施例においても、燃料電池 100 での反応には第 1 実施例と同様、メタンの改質反応を併用することができる。第 2 実施例では、アノードオフガス中の水素を燃焼して得られる熱を改質器 20 A での反応に利用することができ

るため、システム全体のエネルギー効率を更に向上させることができる利点がある。また、改質器 20 A では、水蒸気改質の比率を高めることができるため、原料からの水素生成効率を向上させることもできる。

5 以上、本発明の種々の実施例について説明したが、本発明はこれらの実施例に限定されず、その趣旨を逸脱しない範囲で種々の構成を採ることができることはいうまでもない。

産業上の利用可能性

この発明は、燃料電池システムに適用可能である。

請求の範囲

1. 燃料電池システムであって、

アノードおよびカソードを有する燃料電池と、

5 前記アノードに水素と炭化水素系化合物とを含有する燃料ガスを供給する燃料ガス供給部と、

前記カソードに酸化ガスを供給する酸化ガス供給部と、
を備え、

前記燃料電池は、前記アノードに前記炭化水素系化合物を用いて吸熱を伴う反応を生じさせるための触媒を備えることを特徴とする、燃料電池システム。
10

2. 請求項1記載の燃料電池システムであって、

前記燃料ガス供給部は、

所定の原料を改質して水素を生成するための改質部と、

15 前記水素と共に前記炭化水素系化合物が生成されるよう前記改質部の運転を制御する改質制御部と、
を備える燃料電池システム。

3. 請求項2記載の燃料電池システムであって、

20 前記炭化水素系化合物は、メタンである燃料電池システム。

4. 請求項3記載の燃料電池システムであって、

前記触媒は、Ni、Rh、Ruおよびこれらの合金の少なくとも一つを含むメタン改質触媒である燃料電池システム。

25

5. 請求項2～4いずれか記載の燃料電池システムであって、

前記改質部に酸素および水蒸気を供給する供給部を備え、

前記改質制御部は、前記原料を酸素と反応させて水素を生成する部分酸化反応と、前記原料を水蒸気と反応させて水素を生成する水蒸気改質を並行して行わせる燃料電池システム。

5

6. 請求項2～5いずれか記載の燃料電池システムであって、

所定の目標温度に基づき、前記燃料電池内での反応に基づく発熱量を制御する温度制御部を備える燃料電池システム。

10

7. 請求項6記載の燃料電池システムであって、

前記温度制御部は、さらに、前記改質部と前記燃料電池の運転温度差が所定値以内に収まるように前記改質部の温度を制御する燃料電池システム。

8. 請求項1～7いずれか記載の燃料電池システムであって、

15

前記燃料電池で生じる反応は、熱平衡反応である燃料電池システム。

9. 請求項1～8いずれか記載の燃料電池システムであって、

前記燃料電池は、前記アノードとカソードとに挟まれた電解質膜を有し、
前記電解質膜は、

20

緻密な水素透過性材料で形成された基材と、

前記基材上の少なくとも一方の面に成膜された無機質の電解質層と、
を備える燃料電池システム。

10. 請求項1～8いずれか記載の燃料電池システムであって、

25

前記燃料電池は、前記アノードとカソードとに挟まれた電解質膜を有し、
前記電解質膜は、

水分を含んだ含水電解質層と、
前記電解質層の両面に形成される水素透過性材料の緻密膜と、
を有する燃料電池システム。

- 5 11. 燃料電池システムの運転制御方法であって、
前記燃料電池システムは、

アノード側に前記炭化水素系化合物を用いて吸熱を伴う反応を生じさせる
ための触媒が担持された燃料電池と、

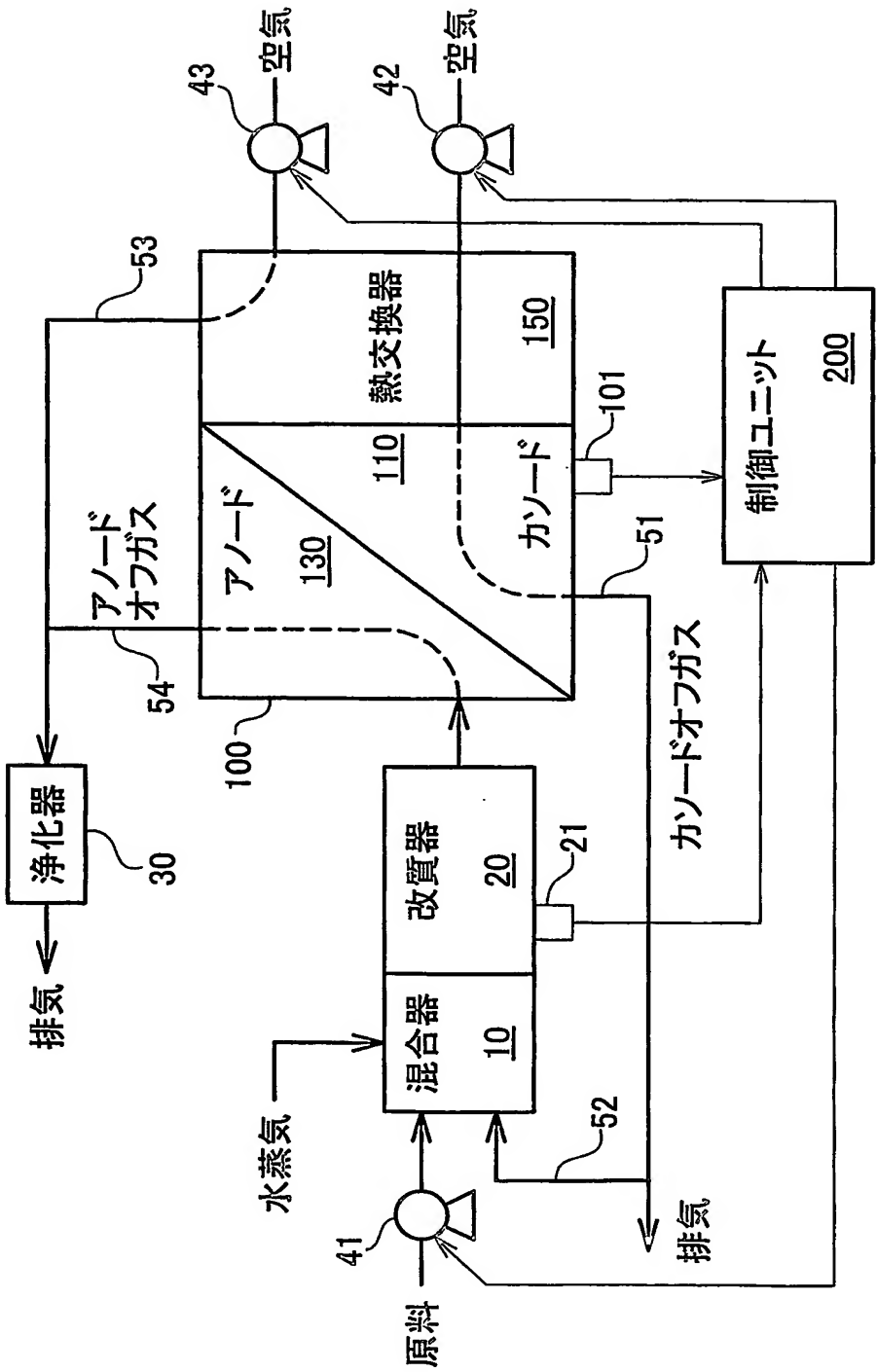
- 10 前記燃料電池のアノードに水素および炭化水素系化合物を含有する燃料ガ
スを供給する燃料ガス供給部と、

前記燃料電池のカソードに酸化ガスを供給する酸化ガス供給部と、
を備え、

前記燃料電池の運転時の目標温度を設定する工程と、

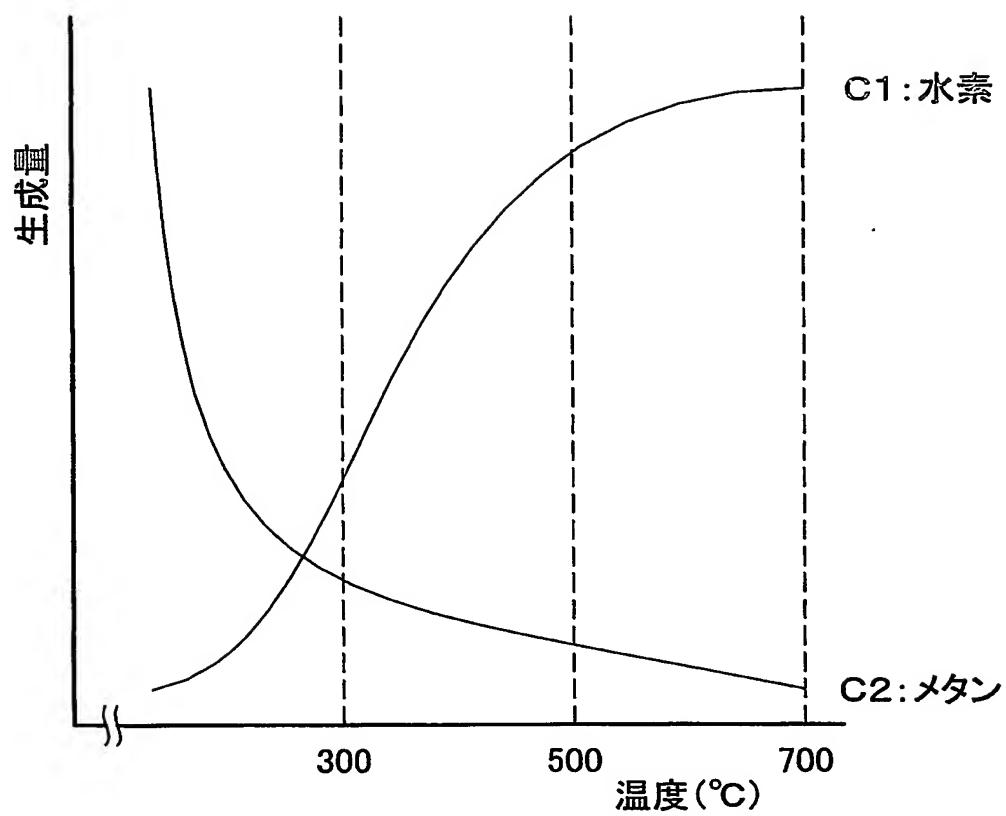
- 15 前記目標温度に基づいて、前記燃料電池内で生じる反応の発熱量を制御する工
程とを備える制御方法。

図 1



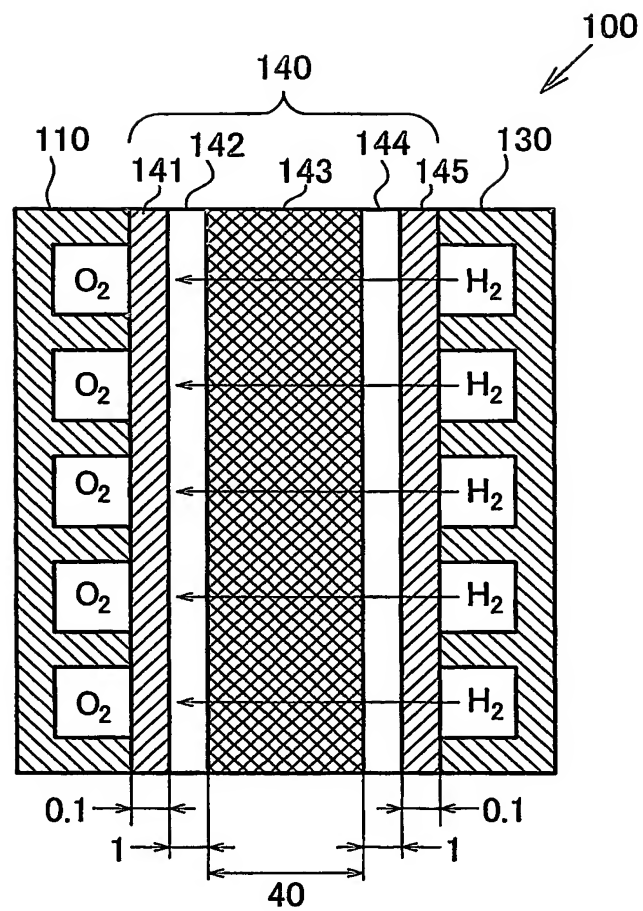
2/6

図 2



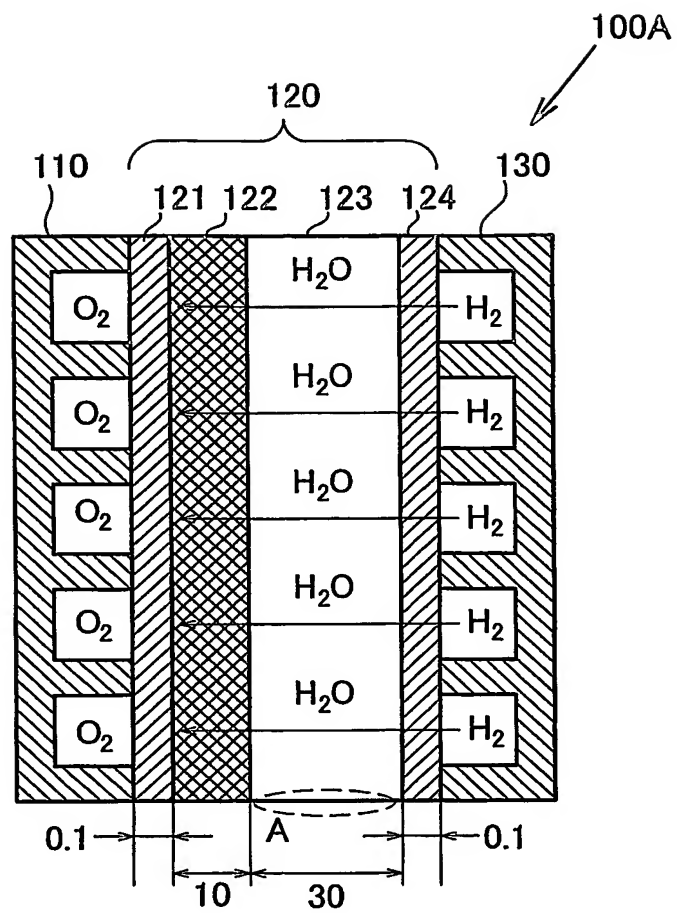
3/6

図 3



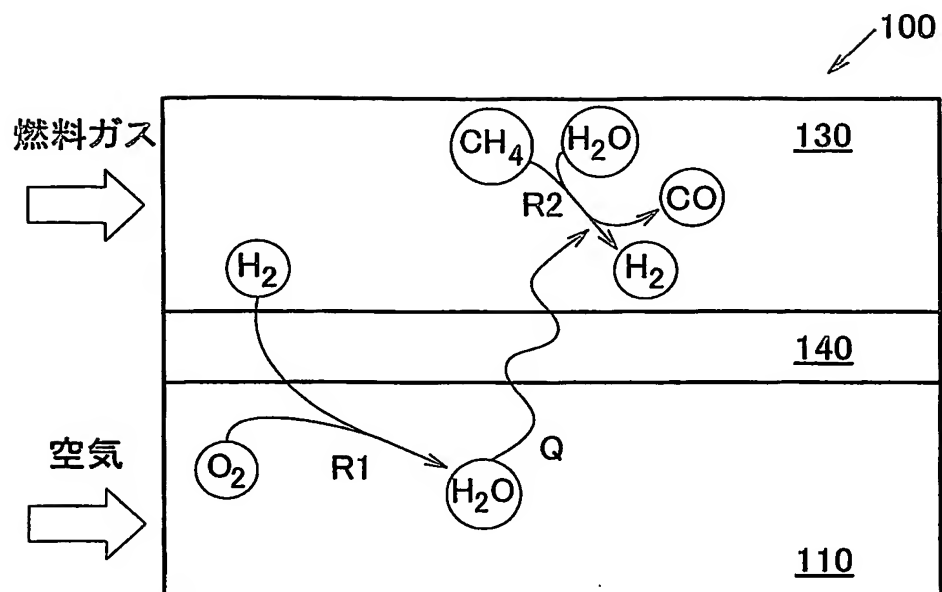
4/6

圖 4



5/6

図 5



6/6

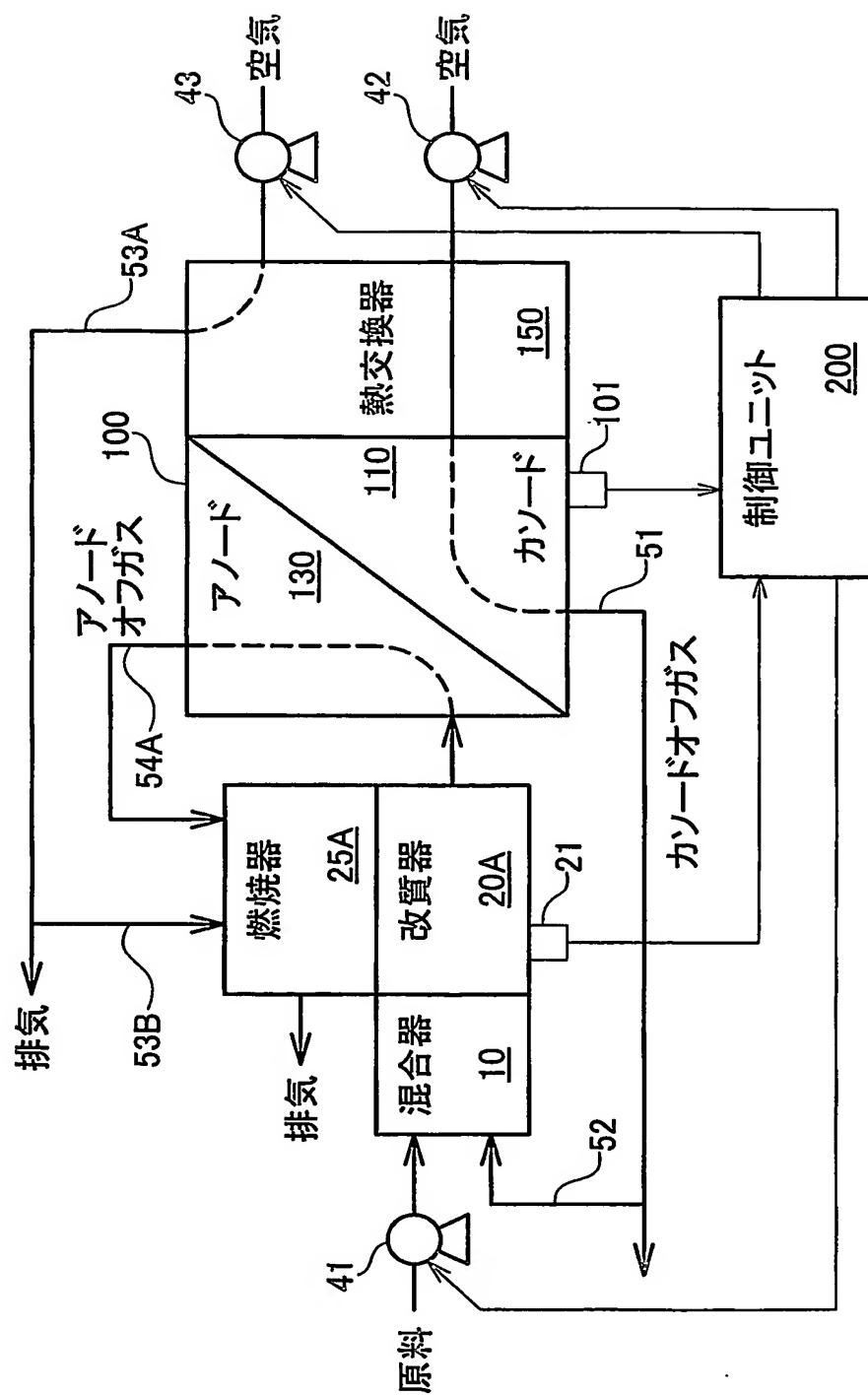


図 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003144

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M4/90, H01M8/04, H01M8/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M4/90, H01M8/00-8/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2004 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2004 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2004 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-------------|---|----------------------------|
| X Y A | JP 2003-59519 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 28 February, 2003 (28.02.03), Claim 11; Par. Nos. [0030], [0041], [0097] to [0102] (Family: none) | 1-4, 6-8, 11 5, 10 9 |
| Y | JP 2002-56873 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 22 February, 2002 (22.02.02), Par. No. [0011] (Family: none) | 5 |
| Y | JP 2000-53403 A (Toyota Motor Corp.), 22 February, 2000 (22.02.00), Full text (Family: none) | 5 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 June, 2004 (07.06.04)

Date of mailing of the international search report
22 June, 2004 (22.06.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003144

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ² | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------------------|--|-----------------------|
| Y | JP 5-299105 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 12 November, 1993 (12.11.93), Full text (Family: none) | 10 |
| X | Spervised by Zen'ichiro TAKEHARA, "Nenryo Denchi Gijutsu to sono Oyo", Shohan, Technosystem, 30 January, 2000 (30.01.00), pages 239 to 243 | 1,3 |
| P,X | JP 2004-71450 A (Daikin Industries, Ltd.), 04 March, 2004 (04.03.04), Claim 1; Par. Nos. [0004] to [0103] (Family: none) | 1-4,6-8,11 |
| E,A | JP 2004-146337 A (Toyota Motor Corp.), 20 May, 2004 (20.05.04), & US 2004-43277 A & EP 1394884 A2 | 9 |
| P,A | JP 2003-112020 A (Toyota Motor Corp.), 15 April, 2003 (15.04.03), & US 2003-61937 A & EP 1300188 A2 | 9 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M4/90, H01M8/04, H01M8/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M4/90, H01M8/00-8/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|----------------------------|
| X Y A | JP 2003-59519 A (三菱重工業株式会社) 2003.02.28, 請求項11, 【0030】, 【0041】, 【0097】 ~ 【0102】 (ファミリーなし) | 1-4, 6-8, 11 5, 10 9 |
| Y | JP 2002-56873 A, (三菱重工業株式会社) 2002.02.22, 【0011】 (ファミリーなし) | 5 |
| Y | JP 2000-53403 A, (トヨタ自動車株式会社) 2000.02.22, 全文 (ファミリーなし) | 5 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.06.2004

国際調査報告の発送日

22.6.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高木 康晴

4 X.

9275

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| Y | JP 5-299105 A, (三菱重工業株式会社) 1993. 11. 12, 全文 (ファミリーなし) | 10 |
| X | 竹原善一郎監修, 燃料電池技術とその応用, 初版, テクノシステム, 2000. 01. 30, p239-243 | 1, 3 |
| PX | JP 2004-71450 A, (ダイキン工業株式会社) 2004. 03. 04, 請求項 1, 【0004】 ~ 【0103】 (ファミリーなし) | 1-4, 6-8, 11 |
| EA | JP 2004-146337 A, (トヨタ自動車株式会社) 2004. 05. 20, & US 2004-43277 A & EP 1394884 A2 | 9 |
| PA | JP 2003-112020 A, (トヨタ自動車株式会社) 2003. 04. 15, & US 2003-61937 A & EP 1300188 A2 | 9 |